

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/061171 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C23C 16/513.
16/52, B05B 7/22, B05B 1/24, F04

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DI]; Postfach 30 02
20, 70442 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04357

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Amelder (nur für US): GROSSE, Stefan
[DE/DI]; Moterstrasse 4d, 70839 Gerlingen (DE).
HENKE, Sascha [DE/DI]; Obere Talstr. 5/2, 71263
Weil Der Stadt (DE). SPINDLER, Susanne [DE/DI];
Rotebuehlstr. 170, 70197 Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2001 (21.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

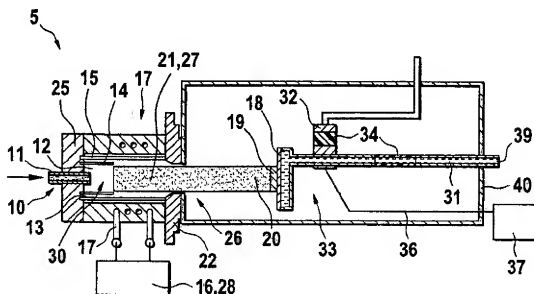
(30) Angaben zur Priorität:
101 04 615.4 2. Februar 2001 (02.02.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A FUNCTIONAL COATING BY MEANS OF A HIGH-FREQUENCY RF PLASMA BEAM SOURCE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINER FUNKTIONSBESCHICHTUNG MIT EINER HF-ICP-PLASMA-STRAHLQUELLE



(57) Abstract: A method for the production of a functional coating on a substrate (19), arranged in a chamber (40), is disclosed, whereby a plasma (21) is generated by means of an inductively-coupled, high-frequency plasma beam source (5) with a burner body (25) with an outlet opening (26), defining a plasma generation chamber (27). Said plasma (21) passes through the outlet opening in the form of a plasma beam (20) from the plasma beam source (5) into the chamber (40) connected thereto, where the above impinges on the substrate (19) to produce the functional coating. Furthermore, a pressure gradient is at least intermittently generated between the interior of the chamber (40) and the plasma generation chamber, which generates an acceleration of the particles contained in the plasma beam (20) onto the substrate (19).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/061171 A1



Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzeugung einer Funktionsbeschichtung auf einem in einer Kammer (40) angeordneten Substrat (19) vorgeschlagen, wobei mittels einer induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle (5) mit einem Plasmaerzeugungsraum (27) begrenzenden Brennerkörper (25) mit einer Austrittsöffnung (26) ein Plasma (21) erzeugt wird. Dieses Plasma (21) tritt dann über die Austrittsöffnung in Form eines Plasmastrahles (20) aus der Plasmastrahlquelle (5) in die damit verbundene Kammer (40) ein, wo es auf das Substrat (19) zur Erzeugung der Funktionsbeschichtung einwirkt. Weiter ist dabei vorgesehen, dass zwischen dem Inneren der Kammer (40) und dem Plasmaerzeugungsraum (27) zumindest zeitweise ein Druckgradient erzeugt wird, der eine Beschleunigung von in dem Plasmastrahl (20) enthaltenen Teilchen auf das Substrat (19) hin bewirkt.

5

Verfahren zur Erzeugung einer Funktionsbeschichtung mit einer HF-ICP-Plasmastrahlquelle

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Funktionsbeschichtung auf einem Substrat mit Hilfe einer induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle nach der Gattung des Hauptanspruches.

15 Stand der Technik

Das Aufbringen von Funktionsschichten auf Substrate ist ein weit verbreitetes Verfahren, um Oberflächen von Werkstücken bzw. Bauteilen gewünschte Eigenschaften zu geben. Ein übliches Verfahren, um derartige Funktionsschichten zu erzeugen, ist das Plasmabeschichten im Feinvakuum oder Hochvakuum, was aufwendige Evakuierungstechniken erfordert und zudem nur relativ geringe Beschichtungsraten liefert. Daher ist dieses Verfahren zeitintensiv und teuer.

25

Zur Beschichtung von Substraten im subatmosphärischen und atmosphärischen Druckbereich eignen sich insbesondere thermische Plasmen, mit denen hohe Beschichtungsraten im Bereich von mm/h erreichbar sind. Dazu sei beispielsweise auf R. Henne, Contribution to Plasma Physics, 39 (1999), Seiten 385 - 397, verwiesen. Besonders vielversprechend unter den thermischen Plasmaquellen ist die induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle (HF-ICP-Strahlquelle), wie sie aus E. Pfender und C. H. Chang „Plasma Spray Jets and Plasma Particulate Interaction: Modelling and Experiments“, Ta-

35

gungsband des 6. Workshop Plasmatechnik, TU Ilmenau, 1998, bekannt ist. Zudem ist in der Anmeldung DE 199 58 474.5 auch bereits ein Verfahren zur Erzeugung von Funktionsschichten mit einer derartigen Plasmastrahlquelle vorgeschlagen worden.

Die Vorteile der HF-ICP-Strahlquelle liegen einerseits im Bereich der Arbeitsdrücke in der Quelle, die üblicherweise von 50 mbar bis hin zu 1 bar und mehr reichen, und andererseits in der großen Vielfalt der einsetzbaren und mit einer derartigen Plasmastrahlquelle abscheidbaren Materialien. Insbesondere sind dadurch, dass die Ausgangsstoffe axial in den sehr heißen Plasmastrahl eingebracht werden, auch Hartstoffe mit sehr hohen Schmelztemperaturen verwendbar. Daneben arbeiten HF-ICP-Strahlquellen ohne Elektroden, d.h. es sind Verunreinigungen der zu erzeugenden Schichten durch Elektrodenmaterial aus der Strahlquelle ausgeschlossen.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer Funktionsbeschichtung auf einem Substrat hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass durch den Druckgradienten zwischen Plasmaquelle und Kammer ein beschleunigter und expandierter Plasmastrahl entsteht, bei dem die darin enthaltenen Teilchen zumindest teilweise mit einer Geschwindigkeit in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit oder auch Überschallgeschwindigkeit aus dem Plasmastrahlquelle austreten und auf das Substrat einwirken, so dass ein solcher Plasmastrahl in der Lage ist, auch tiefe Hohlräume in dem Substrat zu erreichen und/oder komplizierte Geometrien des Substrates zu bearbeiten.

Die hohe Geschwindigkeit des Plasmastrahls, die über die Druckdifferenz zwischen Plasmastrahlquelle und Kammer leicht

beeinflussbar ist, wird weiter auch die Ausdehnung der stets vorhandenen Diffusionsgrenzschicht zwischen der Oberfläche des Substrates und dem Plasmastrahl verkleinert, so dass die Diffusion reaktiver Plasmabestandteile auf die Oberfläche des Substrates erleichtert wird. Dies führt zu einer verkürzten Bearbeitungsdauer bzw. intensivierten Bearbeitung des Substrates.

Durch die Expansion des Plasmastrahls beim Austritt, was sich in der Regel in Form einer trichterförmigen Aufweitung des Plasmastrahls nach der Austrittsöffnung äußert, wird weiter auch eine plötzliche Abkühlung des Plasmastrahles erreicht, was einerseits die Temperaturbelastung des bearbeiteten Substrates senkt und andererseits zu plasmachemischen Veränderungen im Plasmastrahl, insbesondere hinsichtlich der reaktiven Eigenschaften des Plasmas, führt, wodurch eine Erhöhung der Beschichtungsrate und eine Verbesserung der Qualität der erzeugten Funktionsbeschichtung erzielt wird. Zudem wird durch die verringerte Temperaturbelastung die Auswahl an verwendbaren Substraten verbreitert, so dass nunmehr alle technisch relevanten Substratmaterialien wie Edelstahl, Sintermetalle und auch Keramiken oder Polymere verwendbar sind.

Weiter hat man durch die erreichte Entkoppelung der Kammer, in der die Plasmabearbeitung des Substrates erfolgt, von dem Inneren der Plasmastrahlquelle, d.h. dem Plasmaerzeugungsraum, hinsichtlich der dort jeweils herrschenden Drücke die Möglichkeit, den Plasmastrahl auch im Feinvakuum unter 1 mbar in der Kammer einzusetzen, ohne dass sich der Plasmamodus bzw. der Druck in der Plasmastrahlquelle wesentlich ändert. Damit wird der Einsatzbereich von induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle deutlich verbreitert.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

5 So wird einerseits dadurch, dass der bei der Abscheidung herrschende Druck in der Kammer von üblicherweise 100 mbar bis 1 bar auf weniger als 50 mbar, insbesondere weniger als 10 mbar, abgesenkt wird, erreicht, dass den in dem Plasma vorliegenden Ionen eine mittlere freie Weglänge zur Verfügung steht, die ausreichend ist, dass über eine in die Substratelektrode und darüber in das Substrat zumindest zeitweise eingekoppelte elektrische Spannung eine effektive Beschleunigung von Ionen im Plasmastrahl auf das Substrat hin bewirkt werden kann, ohne dass die Wirkung dieser Beschleunigungsspannung durch Stöße wieder verloren geht. Zudem
10 senkt dieser niedrige Druck weiter die Temperaturbelastung des Substrates.

Andererseits ist vorteilhaft, dass die erfindungsgemäße Plasmaanlage auch in der Kammer, in der sich das Substrat befindet, lediglich ein Grobvakuum von weniger als 50 mbar erfordert, um die für die gewünschten Beschichtungsprozesse bzw. Oberflächenmodifikationen ausreichende Ionenenergien zu gewährleisten. Die Erzeugung eines Grobvakuaums in der Kammer der Plasmaanlage ist dabei mit üblichen Pumpeinrichtungen
25 zuverlässig und schnell erreichbar, und erfordert gegenüber einem Feinvakuum oder einem Hochvakuum, wie dies bei CVD-Verfahren erforderlich ist, einen deutlich verringerten Zeitaufwand bzw. apparativen Aufwand. Durch den gegenüber beispielsweise CDV-Verfahren relativ hohen Druck in der Kammer der Plasmaanlage sind im Übrigen nun auch Werkstücke aus beispielsweise stark ausgasenden Sintermaterialien bearbeitbar. Insgesamt hat man somit ein Hochraten-Abscheideverfahren zur Verfügung, das auch im Grobvakuum bei geringen Prozesszeiten bzw. Pumpzeiten einsetzbar ist.

Dadurch, dass die Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle und die Kammer mit dem Substrat lediglich über die Austrittsöffnung der Plasmastrahlquelle miteinander in Verbindung stehen, ist es weiter in einfacher Weise möglich, den gewünschten Druckgradienten über eine entsprechende, mit der Kammer in Verbindung stehende Pumpeinrichtung aufrecht zu erhalten.

Weiterhin ist vorteilhaft, wenn das Beaufschlagen der Substratelektrode mit einer elektrischen Spannung mit einer zeitlich periodischen Veränderung der Intensität des von der Plasmastrahlquelle erzeugten Plasmastrahls korreliert wird. Auf diese Weise wird einerseits die Temperaturbelastung des Substrates weiter reduziert und andererseits treten durch das Schwanken der Intensität des Plasmastrahles, der bevorzugt periodisch auch gelöscht wird, in dem Plasma in hohem Ausmaß Plasma-Ungleichgewichtszustände auf, die dazu genutzt werden können, neuartige Beschichtungen auf dem Substrat abzuscheiden. Hinsichtlich der Auswahl der der Plasmastrahlquelle bzw. dem erzeugten Plasmastrahl zugeführten Materialien zur Erzeugung der Funktionsbeschichtung auf dem Substrat besteht weiter eine große Vielzahl von Möglichkeiten, wobei beispielsweise auf die in DE 199 58 474.5 vorgeschlagenen zurückgegriffen werden kann.

Weitere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sehen vor, dass zur Kühlung des Substrates eine Kühleinrichtung und/oder eine bewegliche, vorzugsweise in alle Raumrichtungen bewegliche oder drehbare Halterung vorgesehen ist, so dass das Substrat relativ zu den Plasmastrahlen leicht orientierbar ist und bei der Plasmaabscheidung auf Wunsch auch gekühlt werden kann.

Daneben ist vorteilhaft, wenn die elektrische Spannung, mit der die Substratelektrode beaufschlagt ist, eine zeitlich veränderliche elektrische Spannung, insbesondere eine gepul-

ste elektrische Spannung ist. Diese kann zudem mit einer einstellbaren positiven oder negativen Offset-Spannung versehen sein und/oder mit einem weitgehend frei wählbaren Puls-Pause-Verhältnis gepulst werden. Ein weiterer, einfach zu verändernder und an die Erfordernisse des Einzelfalls anpassbarer Parameter ist daneben die Form der Einhüllenden der zeitlich veränderlichen elektrischen Spannung, die beispielsweise einen sägezahnförmigen, dreiecksförmigen oder sinusförmigen Verlauf aufweisen kann. Im Übrigen kann die eingesetzte elektrische Spannung auch eine Gleichspannung sein. Weitere, leicht zu verändernde Parameter hinsichtlich der konkreten Signalform der eingesetzten elektrischen Spannung sind ihre Flankensteilheit, ihre Amplitude und ihre Frequenz. Daneben sei betont, dass die zeitliche Veränderung der in die Substratelektrode eingekoppelten Spannung nicht notwendig periodisch sein muss.

Zeichnungen

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigt Figur 1 schematisch ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Plasmaanlage mit einer ICP-Plasmastrahlquelle im Schnitt und Figur 2 ein Beispiel für eine zeitliche Variation der Intensität des erzeugten Plasmastrahles. Die Figuren 3a bis 3h zeigen Aufnahmen des aus der Plasmastrahlquelle austretenden Plasmastrahles als Funktion der Zeit, der gemäß Figur 2 gepulst ist. Die Figur 4 zeigt eine Aufnahme eines Plasmastrahls, der mit hoher Geschwindigkeit aus der Plasmastrahlquelle austritt. Die Figur 5 erläutert die Plasmastrahlquelle gemäß Figur 1 im Detail.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung geht aus von einer induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle, wie sie in ähnlicher Form aus E. Pfender und C. H. Chang „Plasma Spray Jets and Plasma Particulate Interaction: Modelling and Experiments“, Tagungsband des 6. Workshop Plasmatechnik, TU Ilmenau, 1998, bekannt ist. Weiter wird damit ein Beschichtungsverfahren durchgeführt, das in ähnlicher Form in DE 199 58 474.5 bereits vorgeschlagen worden ist.

Im Einzelnen zeigt Figur 1 eine induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle 5 mit einem topfförmigen Brennerkörper 25, der einseitig eine mit einer bevorzugt variabel einstellbaren bzw. geformten Öffnungsblende 22 versehene Austrittsöffnung 26 aufweist, die beispielsweise kreisförmig mit einem Durchmesser von 1 cm bis 10 cm ausgebildet ist. Weiter weist die Plasmastrahlquelle 5 eine im Bereich der Austrittsöffnung 26 in den Brennerkörper 25 integrierte Spule 17, beispielsweise eine wassergekühlte Kupferspule, auf, die alternativ auch um den Brennerkörper 25 herumgewickelt sein kann.

Weiter ist auf der der Austrittsöffnung 26 abgewandten Seite des Brennerkörpers 25 ein üblicher Injektor 10 zur Zufuhr eines Injektorgases 11, eine erste zylinderförmige Hülse 14 und eine zweite zylinderförmige Hülse 15 vorgesehen. Die erste Hülse 14 bzw. die zweite Hülse 15 sind jeweils konzentrisch zu der Seitenwand des Brennerkörpers 25 ausgebildet, wobei die zweite Hülse 15 in erster Linie dazu dient, ein in dem Brennerkörper 25 in einem Plasmaerzeugungsraum 27 erzeugtes Plasma 21 von den Wänden des Brennerkörpers 25 abzuhalten.

Dazu wird über eine geeignete Gaszufuhr ein Hüllgas 13 zwischen der ersten Hülse 14 und der zweiten Hülse 15 in den Brennerkörper 25 eingeleitet, das weiter die Aufgabe hat,

das erzeugte Plasma 21 über die Austrittsöffnung 26 strahl-
förmig aus der Plasmastrahlquelle 5 heraus zu blasen, so
dass ein Plasmastrahl 20 entsteht, der zunächst weitgehend
gebündelt auf ein in einer Kammer 40 auf einem Substratträ-
ger 18, der im konkreten Beispiel gleichzeitig als Substra-
telektrode 18 dient, befindliches Substrat 19 einwirkt, um
dort eine Funktionsbeschichtung zu erzeugen und/oder abzu-
scheiden.

Das Hüllgas 13 ist im erläuterten Beispiel Argon, das der
Plasmastrahlquelle 5 mit einem Gasfluss von 5000 sccm bis
100000 sccm, insbesondere 20000 sccm bis 70000 sccm, zuge-
führt wird.

In Figur 1 ist weiter vorgesehen, dass die Spule 17 mit ei-
nem Hochfrequenz-Generator 16 elektrisch verbunden ist, mit
dem eine elektrische Leistung von 500 W bis 50 kW, insbeson-
dere 1 kW bis 10 kW, bei einer Hochfrequenz von 0,5 MHz bis
20 MHz in die Spule 17 und darüber auch in das in dem Plas-
maerzeugungsraum 27 gezündete und aufrecht erhaltene Plasma
21 eingekoppelt wird.

Der Hochfrequenz-Generator 16 ist in bevorzugter Ausgestal-
tung mit einem an sich bekannten elektrischen Bauteil 28
versehen, mit dem die Intensität des Plasmastrahls 20 bei
dessen Einwirken auf das Substrat 19 zeitlich periodisch mit
einer Frequenz von 1 Hz bis 10 kHz, insbesondere 50 Hz bis
1 kHz, zwischen einer einstellbaren oberen und einer ein-
stellbaren unteren Intensitätsgrenze verändert werden kann.
Bevorzugt wird der Plasmastrahl 20 dabei über eine einstell-
bare Zeitdauer, d.h. ein wählbares Puls-Pause-Verhältnis,
periodisch auch gelöscht.

Die Figur 1 zeigt weiter, dass über die erste Hülse 14 dem
Bereich zwischen der ersten Hülse 14 und dem Injektor 10 ein

Zentralgas 12 zugeführt werden kann. Dieses ist beispielsweise ein Inertgas oder ein mit dem Injektorgas 11 reagierendes Gas, insbesondere ein Inertgas, dem ein Reaktivgas zugesetzt ist.

5

Insbesondere ist vorgesehen, dass über den Injektor 10 bzw. eine zwischen erster Hülse 14 und Injektor 10 befindliche weitere Zufuhreinrichtung dem Plasma 20 ein gasförmiges, mikroskaliges oder nanoskaliges Precursor-Material, eine Suspension eines solchen Precursor-Materials oder ein Reaktivgas zugeführt wird, das in modifizierter Form, insbesondere nach Durchlaufen einer chemischen Reaktion oder einer chemischen Aktivierung, auf dem Substrat 19 die gewünschte Funktionsbeschichtung ausbildet oder dort in diese integriert wird.

10

15

Alternativ kann das Plasma 21 jedoch auch dazu eingesetzt werden, die Oberfläche des Substrates 19 lediglich chemisch zu modifizieren, so dass dadurch auf der Oberfläche des Substrates 19 die gewünschte Funktionsbeschichtung entsteht.

20

Sofern ein Precursor-Material dem Plasma 21 bzw. dem Plasmastrahl 20 zugeführt wird, wird bevorzugt gleichzeitig ein Trägergas für dieses Precursor-Material, insbesondere Argon, und/oder ein Reaktivgas für eine chemische Reaktion mit dem Precursor-Material, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, ein Silan, Acetylen, Methan oder Wasserstoff zugeführt. Zur Zufuhr dieser Gase eignen sich entweder der Injektor 10, die Zufuhreinrichtung zur Zufuhr des Zentralgases 12 oder auch die Zufuhreinrichtung zur Zufuhr des Hüllgases 13. Alternativ oder zusätzlich kann weiter in der Kammer 40 auch eine weitere Zufuhreinrichtung, beispielsweise ein Injektor oder eine Gasdusche, zur Zufuhr eines Reaktivgases und/oder eines Precursor-Materials in den bereits aus der

25

30

Plasmastrahlquelle 5 ausgetretenen Plasmastrahl 20 vorgesehen sein.

Das eingesetzte Precursor-Material ist bevorzugt eine organische, eine siliziumorganische oder eine metallorganische Verbindung, die somit dem Plasma 21 und/oder dem Plasmastrahl 20 in gasförmiger oder flüssiger Form, als mikroskalige oder nanoskalige Pulverpartikel, als flüssige Suspension, insbesondere mit darin suspendierten mikroskaligen oder nanoskaligen Partikeln, oder als Mischung von gasförmigen oder flüssigen Stoffen mit Feststoffen zugeführt werden kann. Durch geeignete Auswahl der einzelnen Gase, d.h. der zugeführten Reaktivgase bzw. des Zentralgases 12 und des Injektorgases 11 sowie Auswahl des Precursor-Materials, was im Einzelnen in DE 199 58 474.5 erläutert ist, kann auf dem Substrat 19 beispielsweise ein Metallsilizid, ein Metallcarbid, ein Siliziumcarbid, ein Metalloxid, ein Siliziumoxid, ein Metallnitrid, ein Siliziumnitrid, ein Metallborid, ein Metallsulfid, amorpher Kohlenstoff, diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC), oder auch eine Mischung aus diesen Materialien in Form einer Schicht oder einer Abfolge Schichten erzeugt bzw. abgeschieden werden. Weiter eignet sich das vorgeschlagene Verfahren auch zur Reinigung oder Carbonisierung oder Nitrierung der Oberfläche des Substrates 19.

Die Figur 1 zeigt weiter dargestellt, dass die Substratelektrode 18 über eine Kühlwasserzufuhr 31 mit Kühlwasser 39 kühlbar ist, und dass die Substratelektrode 18 und damit auch das Substrat 19 über eine entsprechende Halterung 32 in der Kammer 40 bewegbar ist. Dabei ist sowohl die Halterung 32 als auch die Kühlwasserzufuhr 31 elektrisch über eine Isolierung 34 von der mit der elektrischen Spannung beaufschlagten Substratelektrode 18 getrennt. Bevorzugt ist das Substrat 19 mit der Substratelektrode 18 auf einer beweglichen, insbesondere in alle Raumrichtungen beweglichen

und/oder drehbaren Halterung 32 angeordnet, so dass es zumindest zeitweise während der Erzeugung der Funktionsschicht sowohl gekühlt als auch bewegt bzw. gedreht werden kann.

5 Weiter ist vorgesehen, dass die Substratelektrode 18 mit einem Substratgenerator 37 elektrisch in Verbindung steht, mit dem eine elektrische Spannung in die Substratelektrode 18 und darüber auch in das Substrat 19 eingekoppelt wird. Dazu ist eine Generatorzuleitung 36 zwischen Substratgenerator 37
10 und Substratelektrode 18 vorgesehen.

Im Einzelnen wird die Substratelektrode 18 mit dem Substratgenerator 37 mit einer elektrischen Gleichspannung oder einer Wechselspannung einer Amplitude zwischen 10 V und 5 kV,
15 insbesondere zwischen 50 V und 300 V, und einer Frequenz zwischen 0 Hz und 50 MHz, insbesondere zwischen 1 kHz und 100 kHz, beaufschlagt. Diese Gleichspannung bzw. Wechselspannung kann zusätzlich auch zeitweise bzw. fortwährend mit einer positiven oder negativen Offset-Spannung versehen
20 sein.

Bevorzugt ist die eingekoppelte elektrische Spannung eine zeitlich veränderliche elektrische Spannung, insbesondere eine gepulste elektrische Spannung mit einem im Einzelfall
25 anhand einfacher Vorversuche auszuwählenden Puls-Pause-Verhältnis sowie einer gegebenenfalls ebenfalls zeitlich, beispielsweise hinsichtlich des Vorzeichens, variierenden Offset-Spannung.

30 Die zeitliche Variation der elektrischen Spannung wird weiter bevorzugt so eingestellt, dass deren Einhüllende einen unipolaren oder bipolaren sägezahnförmigen, dreiecksförmigen, rechteckförmigen oder sinusförmigen Verlauf aufweist. Weitere Parameter sind dabei die Amplitude und Polarität der
35 Offset-Spannung, die Flankensteilheit der einzelnen Pulse

der eingekoppelten elektrischen Spannung, die Frequenz (Trä-
gerfrequenz) dieser Spannung sowie deren Amplitude.

5 Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemä-
ßen Verfahrens sieht vor, dass die Veränderung der Intensi-
tät des Plasmastrahles 20 über den Hochfrequenz-Generator 16
und das darin integrierte elektrische Bauteil 28, das im Üb-
rigen auch als separates elektrisches Bauteil ausgeführt und
dann zwischen Spule 17 und Hochfrequenz-Generator 16 ge-
10 schaltet werden kann, insbesondere das Pulsen des Plasma-
strahls 20, zeitlich korreliert zu der Veränderung oder dem
Pulsen der in die Substratelektrode 18 eingekoppelten elek-
trischen Spannung erfolgt.

15 Diese zeitliche Korrelation ist weiter bevorzugt ein gegen-
phasiges oder zeitlich versetztes Pulsen der Intensität des
Plasmastrahls 20 gegenüber der Veränderung oder dem Pulsen
der elektrischen Spannung.

20 In Figur 1 ist schließlich angedeutet, dass im Inneren der
Plasmastrahlquelle 5 ein erster Druckbereich 30 vorliegt, in
dem ein Druck von 1 mbar bis 2 bar, insbesondere 100 mbar
bis 1 bar, herrscht. Im Inneren der Kammer 40 liegt dann ein
zweiter Druckbereich 33 mit einem Druck unter 50 mbar, ins-
25 besondere zwischen 1 mbar bis 10 mbar, vor. Dabei ist der
Druck in dem ersten Druckbereich 30 gegenüber dem Druck in
dem zweiten Druckbereich 33 stets deutlich größer, so dass
ein in das Innere der Kammer 40 gerichteter Druckgradient
entsteht obwohl der Plasmastrahlquelle 5 bei Betrieb perma-
30 nent, wie erläutert, Gas zugeführt wird und die Plasma-
strahlquelle 5 und Kammer 40 über die Austrittsöffnung 26
offen miteinander verbunden sind.

35 Bevorzugt sind die Drücke so gewählt, dass das Verhältnis
des Druckes in dem ersten Druckbereich 30 zu dem Druck in

dem zweiten Druckbereich 33 größer als 1,5, insbesondere größer 3, ist.

Um diese Druckdifferenz zwischen dem ersten und dem zweiten Druckbereich 30, 33 aufrechtzuerhalten und insbesondere den Druck in der Kammer 40 unter 50 mbar zu halten, sind an sich bekannte, ausreichend dimensionierte Pumpeinrichtungen mit der Kammer 40 verbunden. Diese sorgen dafür, dass beispielsweise eine Druckdifferenz von beispielsweise mehr als 100 mbar zwischen dem Plasmaerzeugungsraum 27 im Inneren der Plasmastrahlquelle 5 und dem Inneren der Kammer 40 entsteht.

Durch die erläuterte Druckdifferenz tritt der Plasmastrahl 20 mit hoher Geschwindigkeit aus der Plasmastrahlquelle 5 austritt bzw. wird aus dieser herausgeblasen, so dass die in dem Plasma 21 enthaltenen reaktiven Bestandteile mit entsprechend hoher Geschwindigkeit auf das Substrat 19 auftreffen. Dabei tritt üblicherweise abweichend von der schematischen Darstellung in Figur 1 eine trichterförmige Aufweitung bzw. Expansion des Plasmastrahls nach dem Passieren der Austrittsöffnung 26 auf.

Als Material für das Substrat 19 eignen sich bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl elektrisch leitende als auch, bei geeigneter Wahl der zeitlich veränderlichen Spannung an der Substratelektrode, elektrisch isolierende Materialien. Daneben führt die durch die Kühleinrichtung und insbesondere das Pulsen des Plasmastrahls 20 gegebene Verringerung der Temperaturbelastung des Substrates 19 dazu, dass auch temperaturempfindlichen Substrate wie beispielsweise Polymere einsetzbar sind.

Die Figur 2 erläutert, wie der Plasmastrahl 20 durch zeitliche Veränderung der von dem Hochfrequenz-Generator 16 im Zusammenwirken mit dem elektrischen Bauteil 28 durch eine

zeitliche Veränderung der der Spule 17 zugeführten Spannung entsprechend der Veränderung dieser Spannung in seiner Intensität verändert wird. Insbesondere kann die Spannung in Weiterführung von Figur 2 an der Spule 17 zeitweilig auch 0
5 sein, so dass der Plasmastrahl 20 in dieser Zeit erlischt.

Die Figuren 3a bis 3h zeigen direkt den aus der Austrittsöffnung 26 über die Öffnungsblende 22 austretenden Plasmastrahl 20 in der Kammer 40. Der typische Abstand zwischen Austrittsöffnung 26 und Substrat 19 liegt bei 5 cm bis
10 50 cm.

Man erkennt in den Figuren 3a bis 3h, wie der Plasmastrahl 20 zunächst gemäß Figur 3a zur Zeit $t = 0$ mit hoher Intensität aus der Austrittsöffnung 26 austritt, sich diese Intensität gemäß Figur 3b dann deutlich vermindert, so dass der Plasmastrahl 20 kurz danach vollständig erlischt, anschließend der Plasmastrahl gemäß den Figuren 3c bis 3e neu gezündet wird und dabei kurz zurückschwingt, bevor er sich dann
15 gemäß den Figuren 3f bis 3h kontinuierlich ausdehnt, so dass nach 13,3 ms der Ausgangszustand gemäß Figur 3a nahezu wieder erreicht ist. Dieses Pulsen des Plasmastrahls 20 gemäß den Figuren 3a bis 3h wird durch eine Veränderung der in die Spule 17 eingekoppelten elektrischen Hochfrequenzleistung
20 bewirkt.
25

Die Figur 4 erläutert, wie zu einem gegebenen Zeitpunkt der Plasmastrahl 20 durch eine entsprechend hohe Druckdifferenz zwischen dem Inneren der Plasmastrahlquelle 5 und dem Inneren der Kammer 40, d.h. dem erläuterten Druckgradienten hin
30 zur Kammer 40, der Plasmastrahl 20 mit hoher Geschwindigkeit aus der Austrittsöffnung 26 austritt und mit entsprechend hoher Geschwindigkeit auf das Substrat 19 einwirkt. Insbesondere ist in Figur 4 ein Verdichtungsknoten 23 (Mach'scher Knoten) erkennbar, der belegt, dass die Geschwindigkeit der
35

Teilchen im Plasmastrahl 20 in gleicher Größenordnung wie die Schallgeschwindigkeit liegt. Es sind jedoch auch beispielsweise durch entsprechend größere Druckdifferenzen hervorgerufene höhere Geschwindigkeiten, insbesondere Überschallgeschwindigkeiten, erreichbar. Zudem zeigt Figur 4, dass sich der Plasmastrahl 20 nach der Austrittsöffnung 26 in der Kammer 40 aufweitet.

Der erzeugte Druckgradient ist im Übrigen bevorzugt so stark, dass in dem Plasmastrahl 20 enthaltene Teilchen am Ort des Substrates 19 im Wesentlichen auf eine Geschwindigkeit beschleunigt worden sind, die größer als die Hälfte der Schallgeschwindigkeit in dem Plasmastrahl 20 ist.

Die Figur 5 erläutert einen Ausschnitt aus Figur 1, wobei die Plasmastrahlquelle 5 noch einmal vergrößert dargestellt ist. Dabei ist insbesondere die Anordnung des Injektors 10 und die Ausgestaltung der ersten Hülse 14 und der zweiten Hülse 15 deutlicher erkennbar.

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Funktionsbeschichtung
10 auf einem in einer Kammer (40) angeordneten Substrat (19),
wobei mittels einer induktiv gekoppelten Hochfrequenz-
Plasmastrahlquelle (5) ein Plasma (21) mit reaktiven Teil-
chen erzeugt wird, das in Form eines Plasmastrahles (20) aus
der Plasmastrahlquelle (5) in die damit verbundene Kammer
15 (40) eintritt und auf das Substrat (19) derart einwirkt,
dass auf dem Substrat (19) eine Funktionsbeschichtung er-
zeugt oder abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass
zwischen dem Inneren der Kammer (40) und dem Plasmaerzeu-
gungsraum (27) zumindest zeitweise ein Druckgradient erzeugt
20 wird, der eine Beschleunigung von in dem Plasmastrahl (20)
enthaltenen Teilchen auf das Substrat (19) bewirkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass über eine mit der Kammer (40) verbundene Pumpeinrich-
25 tung eine Druckdifferenz von mehr als 100 mbar, insbesondere
mehr als 300 mbar, zwischen dem Plasmaerzeugungsraum (27) im
Inneren der Plasmastrahlquelle (5) und dem Inneren der Kam-
mer (40) erzeugt wird und/oder dass das Verhältnis des Druk-
kes in dem Plasmaerzeugungsraum (27) zu dem Druck in dem In-
neren der Kammer (40) größer als 1,5, insbesondere größer 3,
30 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Plasmastrahlquelle (5) bei einem Druck
35 von 1 mbar bis 2 bar, insbesondere 100 mbar bis 1 bar, be-

trieben wird, und dass der Druck in der Kammer (40) unter 50 mbar, insbesondere zwischen 1 mbar bis 10 mbar, gehalten wird.

5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma (21) mittels Zufuhr eines Gases, insbesondere Argon, mit einem Gasfluss von 5000 sccm bis 100000 sccm, insbesondere 20000 sccm bis 70000 sccm, zu der Plasmastrahlquelle (5) strahlförmig aus der Plasma-
10 strahlquelle (5) herausgeblasen und in die Kammer (40) geführt wird.

15 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Plasmastrahl (20) enthaltene Teilchen am Ort des Substrates (19) durch die Zufuhr des Gases zu der Plasmastrahlquelle (5) und/oder den Druckgradienten zwischen Plasmastrahlquelle (5) und Kammer (40) auf eine Geschwindigkeit beschleunigt werden, die größer als die Hälfte der Schallgeschwindigkeit in dem Plasmastrahl
20 (20), insbesondere vergleichbar oder größer als die Schallgeschwindigkeit in dem Plasmastrahl (20), ist.

25 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Erzeugen der Funktionsbeschichtung mittels Abscheidung mindestens einer Schicht mit dem Plasmastrahl (20) und/oder mittels Modifikation einer Oberflächenschicht des Substrates (19) mit dem Plasmastrahl (20) erfolgt.

30 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (19) in der Kammer (40) auf einer Substratelektrode (18) angeordnet und bei der Erzeugung der Funktionsschicht zumindest zeitweise mit einer elektrischen Spannung beaufschlagt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratelektrode (18) über einen Substratgenerator (37) mit einer elektrischen Gleichspannung oder einer elektrischen Wechselspannung mit einer Amplitude zwischen 10 Volt und 5 kV, insbesondere zwischen 50 Volt und 300 Volt, und einer Frequenz zwischen 0 Hz und 50 MHz, insbesondere zwischen 1 kHz und 100 kHz, beaufschlagt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Spannung zeitlich verändert wird, insbesondere zumindest zeitweise mit einem einstellbaren Offset-Spannung versehen und/oder mit einem wählbaren Puls-Pause-Verhältnis gepulst wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in das Plasma (21) der induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmastrahlquelle (5) über eine Spule (17) eine elektrische Leistung von 500 Watt bis 20 kW, insbesondere 0,5 kW bis 50 kW, bei einer Hochfrequenz von 0,5 MHz bis 20 MHz eingekoppelt wird.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Intensität des Plasmastrahls (20) bei dem Einwirken auf das Substrat (19) zeitlich periodisch mit einer Frequenz von 1 Hz bis 10 kHz, insbesondere 50 Hz bis 1 kHz, zwischen einer einstellbaren oberen und einer einstellbaren unteren Grenze verändert und insbesondere der Plasmastrahl (20) über eine einstellbare Zeitdauer periodisch auch gelöscht wird.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Plasma (21) über einen Injektor (10) in der Plasmastrahlquelle (5) und/oder dem Plasma-

strahl (20) über eine Zufuhreinrichtung in der Kammer (40) mindestens ein insbesondere gasförmiges oder mikroskaliges oder nanoskaliges Precursor-Material, eine Suspension eines solchen Precursor-Materials oder ein Reaktivgas zugeführt wird, das in modifizierter Form, insbesondere nach Durchlaufen einer chemischen Reaktion oder einer chemischen Aktivierung, auf dem Substrat (19) die Funktionsbeschichtung ausgebildet oder in diese integriert wird.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Plasma (21) in der Plasmastrahlquelle (5) ein Trägergas für das Precursor-Material, insbesondere Argon, und/oder ein Reaktivgas für eine chemische Reaktion mit dem Precursor-Material, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Silan, Acetylen, Methan oder Wasserstoff, zugeführt wird.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor-Material eine organische, eine siliziumorganische oder eine metallorganische Verbindung ist, die dem Plasma (21) und/oder dem Plasmastrahl (20) in gasförmiger oder flüssiger Form, als mikro- oder nanoskalige Pulverpartikel, als flüssige Suspension, insbesondere mit darin suspendierten mikro- oder nanoskaligen Partikeln, oder als Mischung von gasförmigen oder flüssigen Stoffen mit Feststoffen zugeführt wird.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung der Intensität des Plasmastrahles (20), insbesondere das Pulsen des Plasmastrahls (20), zeitlich korreliert, insbesondere gegenphasig oder zeitlich versetzt, zu der Veränderung oder dem Pulsen der elektrischen Spannung erfolgt, mit der die Substratelektrode (18) beaufschlagt wird.

1 / 4

Fig. 1

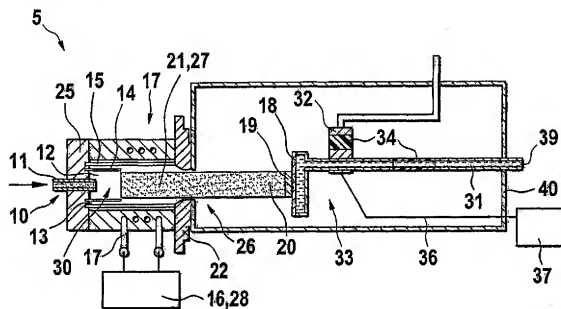
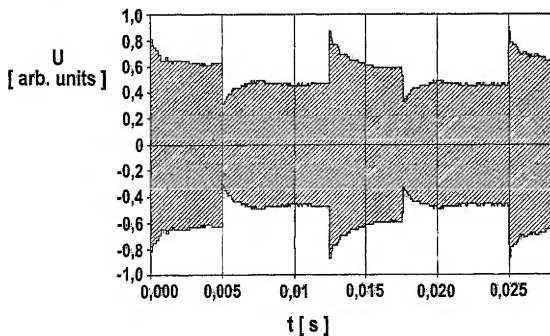


Fig. 2



2 / 4

Fig. 3a

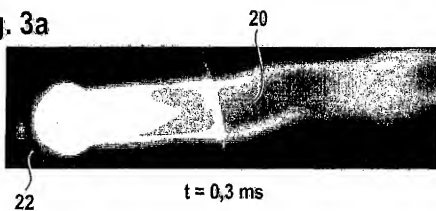


Fig. 3b

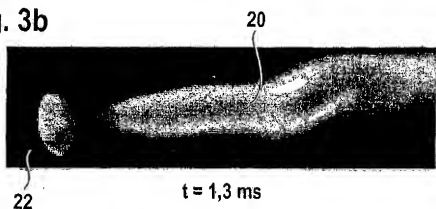


Fig. 3c

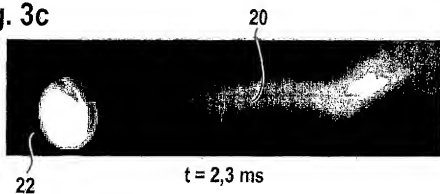
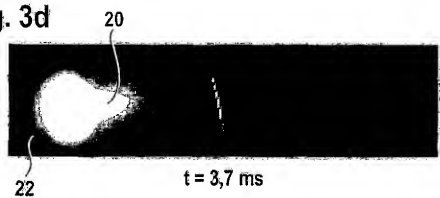


Fig. 3d



3 / 4

Fig. 3e

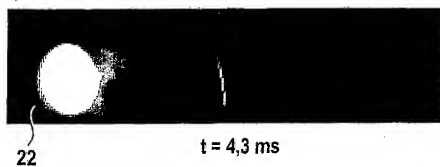


Fig. 3f

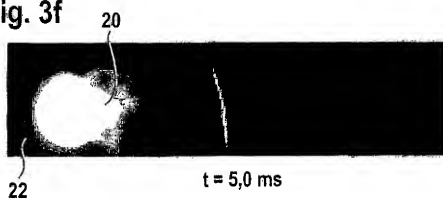


Fig. 3g

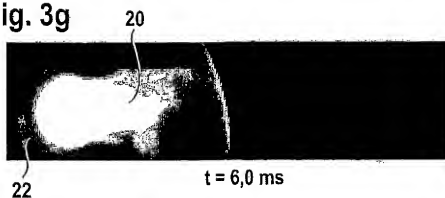
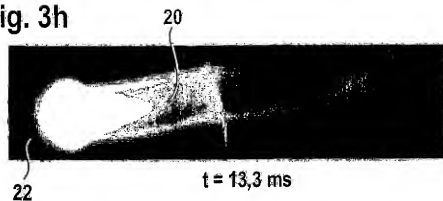


Fig. 3h



4/4

Fig. 4

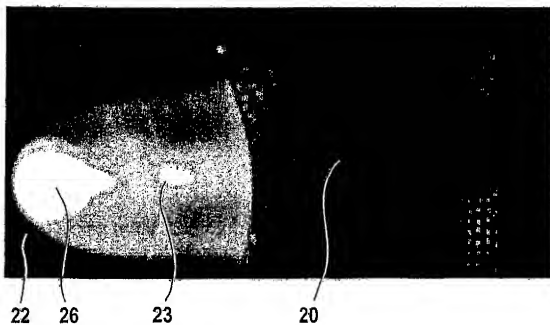
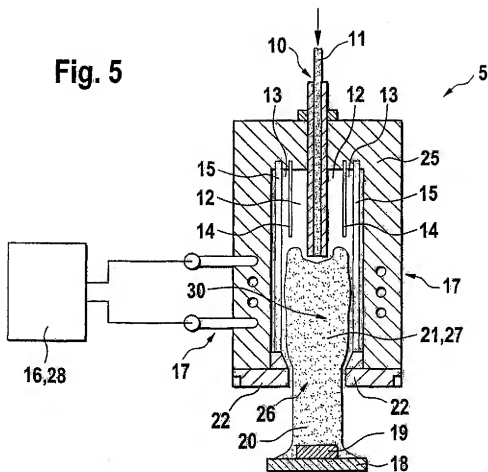


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No.

PC1/DE 01/04357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/513 C23C16/52 B05B7/22 H05H1/24 H05H1/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C B05B H05H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 851 040 A (KOMATSU MFG CO LTD) | 1-10, |
| Y | 1 July 1998 (1998-07-01) | 12-14 |
| | the whole document | 11 |
| | --- | |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2002

Date of mailing of the international search report

26/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thanos, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 01/04357

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | <p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; PAUL K C ET AL: "Diagnosis of large volume pulse modulated Ar-H/sub 2/ plasmas" Database accession no. 6498567 XP002192401 abstract & IEEE CONFERENCE RECORD - ABSTRACTS. 1999 IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SCIENCE. 26TH IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE (CAT. NO.99CH36297), IEEE CONFERENCE RECORD - ABSTRACTS. 1999 IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SCIENCE. 26TH INTERNATI, page 128 1999, Piscataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-5224-6</p> | 11 |
| X | <p>US 4 897 282 A (KNISELEY RICHARD N ET AL) 30 January 1990 (1990-01-30) column 4, line 43 -column 7, line 46; figures 1,2</p> | 1-6,10, 12-14 |
| X | <p>CARSON L ET AL: "The deposition of chromium by the use of an inductively-coupled radio-frequency plasma torch" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 37, no. 10, 15 November 1997 (1997-11-15), pages 1531-1538, XP004324908 ISSN: 1359-6462 page 1532, line 10 -page 1533, line 23; figure 1</p> | 1,12 |
| A | <p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; HOSSAIN M M ET AL: "Prediction of operating region of pulse-modulated radio frequency inductively coupled thermal plasma" Database accession no. 6687734 XP002192402 abstract & JOURNAL OF PHYSICS D (APPLIED PHYSICS), 7 AUG. 2000, IOP PUBLISHING, UK, vol. 33, no. 15, pages 1843-1853, ISSN: 0022-3727</p> | 11 |

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PC1/VE 01/04357

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 4 006 340 A (GORINAS GUY) 1 February 1977 (1977-02-01) column 4, line 52 -column 5, line 3; figure 1 ----- | 1 |
| A | US 4 482 246 A (MEYER GERHARD A ET AL) 13 November 1984 (1984-11-13) column 5, line 48 -column 10, line 64; figures 2,3 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PC1/DE 01/04357

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0851040 | A | 01-07-1998 | JP 9067191 A | 11-03-1997 |
| | | | EP 0851040 A1 | 01-07-1998 |
| | | | WO 9708361 A1 | 06-03-1997 |
| US 4897282 | A | 30-01-1990 | NONE | |
| US 4006340 | A | 01-02-1977 | FR 2245779 A1 | 25-04-1975 |
| | | | BE 819665 A1 | 10-03-1975 |
| | | | CH 579639 A5 | 15-09-1976 |
| | | | DE 2444898 A1 | 10-04-1975 |
| | | | GB 1478687 A | 06-07-1977 |
| | | | IT 1020867 B | 30-12-1977 |
| | | | JP 1143459 C | 26-04-1983 |
| | | | JP 50061470 A | 27-05-1975 |
| | | | JP 57035269 B | 28-07-1982 |
| | | | NL 7412748 A | 02-04-1975 |
| US 4482246 | A | 13-11-1984 | CA 1193111 A1 | 10-09-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. nationales Aktenzeichen

PC1/DE 01/04357

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/513 C23C16/52 B05B7/22 H05H1/24 H05H1/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C B05B H05H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 851 040 A (KOMATSU MFG CO LTD) | 1-10, |
| Y | 1. Juli 1998 (1998-07-01) | 12-14 |
| | das ganze Dokument | 11 |
| | --- | |
| | -/-- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Thanos, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | <p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; PAUL K C ET AL: "Diagnosis of large volume pulse modulated Ar-H/sub 2/ plasmas" Database accession no. 6498567 XP002192401 Zusammenfassung & IEEE CONFERENCE RECORD - ABSTRACTS. 1999 IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SCIENCE. 26TH IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE (CAT. NO.99CH36297), IEEE CONFERENCE RECORD - ABSTRACTS. 1999 IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SCIENCE. 26TH INTERNATI, Seite 128 1999, Piscataway, NJ, USA, IEEE, USA ISBN: 0-7803-5224-6</p> | 11 |
| X | <p>US 4 897 282 A (KNISELEY RICHARD N ET AL) 30. Januar 1990 (1990-01-30) Spalte 4, Zeile 43 -Spalte 7, Zeile 46; Abbildungen 1,2</p> | 1-6,10, 12-14 |
| X | <p>CARSON L ET AL: "The deposition of chromium by the use of an inductively-coupled radio-frequency plasma torch" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, Bd. 37, Nr. 10, 15. November 1997 (1997-11-15), Seiten 1531-1538, XP004324908 ISSN: 1359-6462 Seite 1532, Zeile 10 -Seite 1533, Zeile 23; Abbildung 1</p> | 1,12 |
| A | <p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; HOSSAIN M M ET AL: "Prediction of operating region of pulse-modulated radio frequency inductively coupled thermal plasma" Database accession no. 6687734 XP002192402 Zusammenfassung & JOURNAL OF PHYSICS D (APPLIED PHYSICS), 7 AUG. 2000, IOP PUBLISHING, UK, Bd. 33, Nr. 15, Seiten 1843-1853, ISSN: 0022-3727</p> | 11 |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 4 006 340 A (GORINAS GUY) 1. Februar 1977 (1977-02-01) Spalte 4, Zeile 52 -Spalte 5, Zeile 3; Abbildung 1 ----- | 1 |
| A | US 4 482 246 A (MEYER GERHARD A ET AL) 13. November 1984 (1984-11-13) Spalte 5, Zeile 48 -Spalte 10, Zeile 64; Abbildungen 2,3 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Inter des Akkordzeichen

PCT/DE 01/04357

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| EP 0851040 | A | 01-07-1998 | JP 9067191 A 11-03-1997 EP 0851040 A1 01-07-1998 WO 9708361 A1 06-03-1997 |
| US 4897282 | A | 30-01-1990 | KEINE |
| US 4006340 | A | 01-02-1977 | FR 2245779 A1 25-04-1975 BE 819665 A1 10-03-1975 CH 579639 A5 15-09-1976 DE 2444898 A1 10-04-1975 GB 1478687 A 06-07-1977 IT 1020867 B 30-12-1977 JP 1143459 C 26-04-1983 JP 50061470 A 27-05-1975 JP 57035269 B 28-07-1982 NL 7412748 A 02-04-1975 |
| US 4482246 | A | 13-11-1984 | CA 1193111 A1 10-09-1985 |

